

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-184460

(43)Date of publication of application : 19.10.1984

(51)Int.Cl.

H01M 4/60

(21)Application number : 58-057574

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 31.03.1983

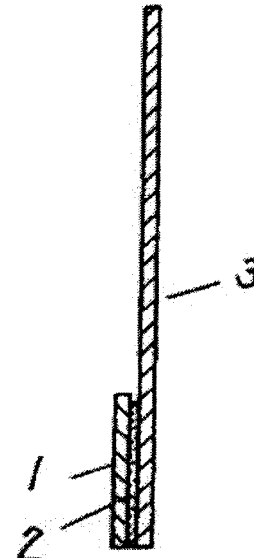
(72)Inventor : TOYOGUCHI YOSHINORI
IIJIMA TAKASHI

(54) SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase charge-discharge performance of a secondary battery by using cyclized polynitrile acetylene as a positive electrode.

CONSTITUTION: An electrode is formed in such a way that a positive material 1 prepared by press-molding 50mg of cyclized polynitrile acetylene powder in a 2×2 cm sheet is bonded to a titanium plate 3 which serves as a current collector with carbon paint 2. Electrolyte prepared by dissolving 1mol/l lithium perchlorate in propylene carbonate and a lithium negative electrode having a dimension of 2×2 cm and a thickness of 1mm are used with the positive electrode to obtain a secondary battery having increased charge-discharge capacity.



⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭59—184460

⑰ Int. Cl.^{*}
H 01 M 4/60

識別記号

庁内整理番号
2117—5H

⑱ 公開 昭和59年(1984)10月19日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

① 二次電池

② 発明者 飯島孝志

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

③ 特 願 昭58—57574

④ 出 願 昭58(1983)3月31日

⑤ 出 願 人 松下電器産業株式会社

⑥ 発 明 者 豊口吉徳

門真市大字門真1006番地

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑦ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

明 細 書

1、発明の名称

二次電池

2、特許請求の範囲

負極と、充放電により可逆的に陰イオンを取り込み、放出する高分子物質よりなる正極と、前記の陰イオンを含む電解液を備え、前記高分子物質が環化ポリエチレンアセチレンであることを特徴とする二次電池。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、高分子物質を電極材料に用いた二次電池に関するものである。

従来の構成とその問題点

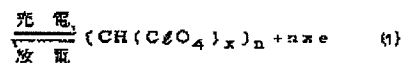
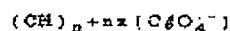
最近、高分子重合体にある種の物質をドーブすると電気伝導性が向上し、ついには金属伝導を示すようなものが知られており、このような高分子物質は合成金属と呼ばれている。その代表例としてポリアセチレンやポリフェニレンがある。

これらは、高分子主鎖の炭素原子のπ電子が共役

二重結合により主鎖の間で非局在化しており、ある種の物質をドーブすることにより高導電率を示すようになる。

この種の高分子物質を電極材料に用いた新しいタイプの二次電池が、例えば特開昭58-184460号公報に記載されている。高分子物質を正極に用いた場合の充放電反応は、高分子物質の電解液中の陰イオンの取り込み(ドーブ)による充電反応と、陰イオンの放出(アンドーブ)による放電反応である。

高分子物質としてポリアセチレン(CH)_n、電解液として塩化素酸リチウムを例えばプロピレンカーボネートに溶解した溶液を用いた場合の正極の充放電反応を以下に示す。



このように高分子物質は、正極として機能するので、他の負極と組み合わせることにより、二次電池を構成することができる。

この種の高分子物質としては、上記の他、ポリ硫化フェニレン、ポリピロールあるいは水素原子の若干がハロゲン原子、アルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、ハロフェニル基などで置換されたポリアセチレンなどが知られている。

一方、高分子物質を負極として用いる場合、これと組み合わせる電解液としては、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、四フッ化リチウム (LiBF_4)、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) などのリチウム塩を溶媒とし、プロピレンカーボネートやテトラヒドロフランを結晶とした有機電解液が知られている。しかし、上記に示した高分子物質を電極に用いた場合には、高率充放電が困難であるという欠点があった。

発明の目的

本発明の目的は、高率充放電が可能な正極用高分子物質を提供することである。

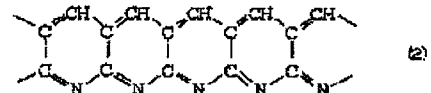
発明の構成

本発明は、環化ポリニトリルアセチレンを正極とし、電解液には、充放電により、環化ポリニ

特開昭59-184469 (2)

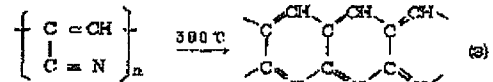
リルアセチレン中に取り込まれたり、放出されたりする陰イオンからなる蓄電を溶解したものをを用いることを特徴としている。

下記に環化ポリニトリルアセチレンの構造式を示す。



図式に示すように環化ポリニトリルアセチレンは $\text{C}=\text{N}$ の二重結合、 $\text{C}=\text{C}$ の二重結合により形成した電子系を有している。

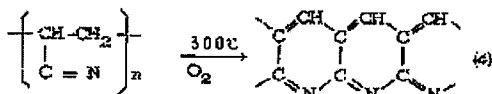
環化ポリニトリルアセチレンは、(3)、(4)式に示すように、ポリニトリルアセチレンを不活性雰囲気中で加熱することにより環化反応が起って生成したり(3式)、ポリアクリロニトリルを酸化性



ポリニトリルアセチレン

環化ポリニトリルアセチレン

雰囲気中で300℃に加熱することにより脱水素反応と環化反応が起り生成する(4式)。



ポリアクリロニトリル

実施例の説明

実施例1

電解液に1モル/lの過塩素酸リチウムを溶解させたプロピレンカーボネートを用いた。対極をなわち負極として、大きさ2cm×2cm、厚さ1mmのリチウム板を用い、また照合電極としてリチウム板を用いた。正極材料には、比較例としてのポリアセチレン及び図式に示した環化ポリニトリルアセチレンを用いた。ポリアセチレンは大きさ2cm×2cm、重量50mgのフィルムを用い、環化ポリニトリルアセチレンは、粉末50mgを大きさ2cm×2cmのシート状に圧縮成形したものを用いた。これらの正極材料1を第1図に示すようにカーボン塗料2を用いて絶縁体であるタタン板3に接着

して電極を構成した。

充放電試験は、すべて20℃で行った。充放電は正極の電位が照合電極に対して+4.2Vになるまで行い、放電は+2.0Vになるまで行なった。

第1サイクルの充放電は、0.12mAとし、第2サイクル以降の充放電はすべて4mAで連続して行なった。第2図には、第10サイクルにおけるそれぞれの正極の充放電曲線、放電曲線を示す。図中、Aはポリアセチレン、Bは環化ポリニトリルアセチレンである。また第1表には、第10サイクルにおける充電容量、放電容量を示す。環化ポリニトリルアセチレンが優れていることがわかる。

第1表

正極材料	充電容量 (mAh)	放電容量 (mAh)
ポリアセチレン	4.9	3.6
環化ポリニトリルアセチレン	10.6	10.1

実施例2

実施例1と同じ構成の正極を用い、電解液には1モル/lのヨウ化亜鉛 (ZnI_2) 水溶液を用いた。

対極すなわち負極には亜鉛板を、照合電極には施和甘汞電極を用いた。充放電は、全て正極が飽和甘汞電極に対して $+0.16\text{ V}$ になるまで行い、放電は -0.24 V になるまで行った。第1サイクルの充放電は 0.12 mA で行い、第2サイクル以降の充放電はすべて 4 mA で行った。

第2表には、第10サイクルにおける各正極の充電容量、放電容量を示した。このように水溶液を電解液とした場合にも、本発明の環化ポリニトリルアセチレンが使われていた。

第 2 表

正極材料	充電容量 (mAh)	放電容量 (mAh)
ポリアセチレン	6.4	3.2
環化ポリニトリルアセチレン	10.9	10.4

実施例1, 2から、環化ポリニトリルアセチレンを正極とした場合充放電反応として、有機電解液中あるいは水溶液中の過塩素酸イオンやヨウ素イオンなどの酸イオンの取り込みや放出を行わせ

第 1 図

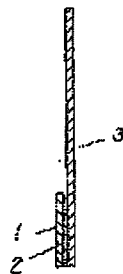


図
2

特開昭59-184460 (3)

ることができ、従来のポリアセチレンに比べ優れた性能を示すことがわかる。

発明の効果

本発明によれば、高分子物質を正極に用いた二次電池の充放電特性を向上させることができる。

4、図面の簡単な説明

第1図は実施例に用いた電池の縦断面図、第2図は有機電解液中での各種正極の充放電曲線を示す図である。

代理人の氏名 弁護士 中 尾 敏 男 ほか1名

